

10007
2000-3332
日本国特許庁

PATENT OFFICE
JAPANESE GOVERNMENT

PCT/JP00/01742

09.05.00
4

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office.

出願年月日

Date of Application:

1999年12月21日

RECD 26 JUN 2000

出願番号

Application Number:

平成11年特許願第362413号

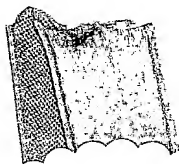
WIPO

PC

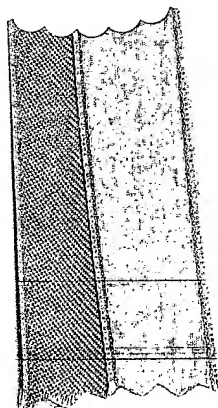
出願人

Applicant (s):

旭化成工業株式会社



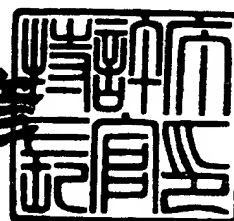
PRIORITY
DOCUMENT
SUBMITTED OR TRANSMITTED IN
COMPLIANCE WITH RULE 17.1(a) OR (b)



2000年 6月 9日

特許庁長官
Commissioner,
Patent Office

近藤隆彦



出証番号 出証特2000-3042492

【書類名】 特許願
【整理番号】 11P1188
【提出日】 平成11年12月21日
【あて先】 特許庁長官 殿
【国際特許分類】 C08L 55/00
【発明者】

【住所又は居所】 神奈川県川崎市川崎区夜光 1 丁目 3 番 1 号 旭化成工業株式会社内

【氏名】 鈴木 勝美

【発明者】

【住所又は居所】 神奈川県川崎市川崎区夜光 1 丁目 3 番 1 号 旭化成工業株式会社内

【氏名】 保科 敏和

【特許出願人】

【識別番号】 000000033

【氏名又は名称】 旭化成工業株式会社

【代表者】 山本 一元

【代理人】

【識別番号】 100108693

【弁理士】

【氏名又は名称】 鳴井 義夫

【選任した代理人】

【識別番号】 100068238

【弁理士】

【氏名又は名称】 清水 猛

【選任した代理人】

【識別番号】 100095902

【弁理士】

【氏名又は名称】 伊藤 穰

【選任した代理人】

【識別番号】 100103436

【弁理士】

【氏名又は名称】 武井 英夫

【手数料の表示】

【予納台帳番号】 048596

【納付金額】 21,000円

【提出物件の目録】

【物件名】 明細書 1

【物件名】 図面 1

【物件名】 要約書 1

【プルーフの要否】 要

【書類名】 明細書

【発明の名称】 熱可塑性樹脂組成物

【特許請求の範囲】

【請求項 1】 スチレン系樹脂 (A)、プロピレン系樹脂 (B)、及びポリスチレンブロック X とポリブタジエンブロック Y からなる X-Y-X 構造であるトリブロック共重合体のポリブタジエンブロック Y のポリブタジエンの二重結合の 40% 以上が水素添加された水素添加ブロック共重合体 (C) を必須成分とする熱可塑性樹脂組成物において、水素添加ブロック共重合体 (C) は、スチレン含有量が 40~80 重量%であり、ポリブタジエンブロック Y の 1, 2 結合が 30~80 重量%であり、さらにスチレン系樹脂 (A) とプロピレン系樹脂 (B) の組成比が 95:5~5:95 の重量比であり、しかも成分 (A) 及び成分 (B) 100 重量部に対して成分 (C) の含有量が 2~30 重量部であることを特徴とする熱可塑性樹脂組成物。

【請求項 2】 水素添加ブロック共重合体 (C) の 50% 以上がスチレン系樹脂相 (A) とオレフィン系樹脂相 (B) の境界面に存在することを特徴とする請求項 1 に記載の熱可塑性樹脂組成物。

【請求項 3】 水素添加ブロック共重合体 (C) のポリスチレンブロック X の分子量が 5000~50000、ポリブタジエンブロック Y の分子量が 10000~70000 である請求項 1 又は請求項 2 に記載の熱可塑性樹脂組成物。

【請求項 4】 スチレン系樹脂 (A) とプロピレン系樹脂 (B) の組成比が 80:20~40:60 の重量比である請求項 1~3 のいずれかに記載の熱可塑性樹脂組成物。

【請求項 5】 水素添加ブロック共重合体 (C) のポリブタジエンブロック Y の 1, 2 結合が 40~80 重量%である請求項 1~4 のいずれかに記載の熱可塑性樹脂組成物。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明は、耐熱性、耐油性に富み、引張伸び特性に優れた熱可塑性樹脂組成物

に関するものである。

【0002】

【従来の技術】

スチレン系樹脂は剛性があり、寸歩安定性が良く、廉価であることから射出成形用材料やシート成形用材料として広く使用されている。しかしながら、スチレン系樹脂は、脂肪性の油類や有機溶媒などの影響下で応力亀裂を生じ急激な物性低下を生ずる。また、スチレン系樹脂は、非晶性でありガラス転移温度も90℃前後のため、90℃以下の比較的低い温度でも容易に変形する。このような欠点のためスチレン系樹脂は、その使用上かなりの制限を有している。

【0003】

そこで、スチレン系樹脂に耐油性に優れるプロピレン系樹脂を混合した樹脂組成物による耐油、耐薬品性の改良が試みられてきた。本来混ざり難いスチレン系樹脂とプロピレン系樹脂との組成物に、その相容性を改善することを目的として、相容化剤を添加してなる組成物が種々提案されている。例えば、特開昭54-53159号公報では、重合されたビニル芳香族化合物Aおよびオレフィン系エラストマーBとからなり、 $A-B-A$ 、 $A-(B-A-B)_n-A$ 、 $A(BA)_nB$ 、 $(A)_4B$ 、 $B(A)_4$ または $B[(AB)_nB]_4$ （但し、 n は1～10の整数である）のタイプの選択的に水添された線状、セクエンシャルまたはラジアルテレブロック共重合体を相容化剤としたポリスチレン樹脂とポリエチレンまたはポリ- α -オレフィン樹脂からなる熱可塑性組成物が提案されている。この相容化剤となるブロック共重合体は、重合されたビニル芳香族化合物からなるブロックが全ブロックポリマーの好ましくは15～40重量%を占め、またオレフィン系エラストマーBは好ましくは水素化された飽和ポリブタジエンであり、ブタジエン炭素原子の好ましくは30～50%がビニル側鎖であり、具体的には、結合スチレン含有量30重量%のSEBSブロック共重合体が開示されている。しかしながら、ビニル芳香族化合物からなるブロックの含有量が低いために、スチレン系樹脂との親和性が不足し、スチレン樹脂とプロピレン樹脂の相容化剤としては、界面に存在できるブロック共重合体量が十分ではないために引張伸び特性において劣る。また、特開昭56-38338号公報では、ビニル芳香族化

合物重合体ブロックAを少なくとも1個と共役ジエン系重合体ブロックBを少なくとも1個有し、結合ビニル置換芳香族化合物含有量が15～85重量%であるブロック共重合体を水素添加することによって、該ブロック共重合体中の二重結合の少なくとも40%を飽和して得られる水素添加ブロック共重合体を相容化剤とするポリオレフィン系樹脂とポリスチレン系樹脂からなる熱可塑性樹脂組成物が提案されており、実施例においてスチレン樹脂とプロピレン樹脂の組成物における相容化剤として、具体的には、結合スチレン含有量が40重量%で、水素添加前のビニル含有量が13%であるA-B-A-B漸減4型の水素添加ブロック共重合体が開示されている。しかし、これらの水素添加ブロック共重合体は、構造が複雑であり、その製造方法も煩雑となる欠点があり、構造が簡単で製造方法も容易な水素添加ブロック共重合体が待たれていた。さらに、特開平5-186660号公報、特開平6-184366号公報では、スチレンブロック部分の重量割合が40～70重量%であるスチレンブロック-イソプレンブロック-スチレンブロックからなるトリブロック共重合体の水素添加物を相容化剤とするゴム変性スチレン系樹脂とポリオレフィン系樹脂からなる耐熱性、耐薬品性及び耐油性に優れた樹脂組成物が提案されている。しかしながら、イソプレンブロックを有するトリブロック共重合体の水素添加物は耐候性や耐熱性において劣り、リサイクル性に問題がある。また、これらの樹脂組成物におけるスチレン系樹脂相とプロピレン樹脂相との界面の接着力も充分ではなく、引張伸び特性において必ずしも満足できるものとはいえないものであった。

【0004】

【発明が解決しようとする課題】

本発明は、スチレン系樹脂とプロピレン系樹脂に、特定の構造を有する水添ブロック共重合体を添加することにより、耐熱性、耐油性に富み、引張伸び特性に優れた熱可塑性樹脂組成物を提供することを目的とする。

【0005】

【課題を解決するための手段】

本発明は、スチレン系樹脂(A)、プロピレン系樹脂(B)、及びポリスチレンブロックXとポリブタジエンブロックYからなるX-Y-X構造であるトリブ

ロック共重合体のポリブタジエンブロック Y のポリブタジエンの二重結合の 40% 以上が水素添加された水素添加ブロック共重合体 (C) を必須成分とする熱可塑性樹脂組成物において、水素添加ブロック共重合体 (C) は、スチレン含有量が 40~80 重量% であり、ポリブタジエンブロック Y の 1, 2 結合が 30~80 重量% であり、さらにスチレン系樹脂 (A) とプロピレン系樹脂 (B) の組成比が 95:5~5:95 の重量比であり、しかも成分 (A) 及び成分 (B) 100 重量部に対して成分 (C) の含有量が 2~30 重量部であることを特徴とする熱可塑性樹脂組成物により達成される。

【0006】

本発明において、スチレン系樹脂 (A) としては、スチレン、メチルスチレン、エチルスチレン、イソプロピルスチレン、ジメチルスチレン、パラメチルスチレン、クロロスチレン、ブロモスチレン、ビニルトルエン、ビニルキシレンの単独重合体または共重合体、スチレン-無水マレイン酸共重合体、スチレン-アクリル酸共重合体、スチレン-アクリル酸エステル共重合体、スチレン-メタクリル酸共重合体、スチレン-アクリロニトリル共重合体、アクリロニトリル-ブタジエン-スチレン共重合体が上げられる。また、上記のポリスチレン系樹脂に、ブタジエンゴム、エチレン-プロピレンゴム、スチレンブタジエンゴムの 1 種以上を混合またはグラフト重合した耐衝撃性ポリスチレン系樹脂を使用することができる。本発明のスチレン系樹脂のメルトインデックス (MI: 200℃, 5Kg 荷重) は、0.5~20g/10分が好ましく、1~10g/10分がより好ましい。

【0007】

本発明においてプロピレン系樹脂 (B) としては、プロピレンモノマーを主成分として重合したポリマーであれば特に限定されるものではないが、20 重量% 程度までエチレン、ブテン、4-メチルペンテン-1 等の他の α -オレフィンと共重合したものでもよい。共重合体は、ランダム共重合体、ブロック共重合体のいずれでもよい。さらに、エチレン、プロピレン、1-ブテン、1-ヘキセン、4-メチルペンテン等の α -オレフィンの 2 種又は 3 種以上の共重合体ゴム、又は α -オレフィンと多種のモノマーとの共重合体ゴム等のオレフィン系熱可塑

性エラストマーを40重量%程度まで含有してもよい。上記 α -オレフィンの2種又は3種以上の共重合体ゴムとしては、典型的にはエチレン-プロピレン共重合体ゴム(EPR)，エチレン-ブテン共重合体ゴム(EBR)及びエチレン-プロピレン-ジエン共重合体ゴム(EPDM)が挙げられる。

【0008】

本発明のプロピレン系樹脂のメルトフローレイト(MFR, 230℃, 2.16Kg荷重)は、0.5~60g/10分が好ましく、1~20g/10分がより好ましい。メルトフローレイトが0.5g/10分未満であると、得られる熱可塑性樹脂組成物の成形性が劣り、また60g/10分を超えると耐衝撃性が低下するため好ましくない。

水素添加ブロック共重合体(C)のスチレン含有量は、40~80重量%、好ましくは45~80重量%、より好ましくは55~75重量%である。スチレン含有量が40重量%未満では、水素添加ブロック共重合体(C)とスチレン系樹脂との親和性が不足してスチレン系樹脂相とプロピレン系樹脂相の界面に存在する水素添加ブロック共重合体量が不充分となり、相容化効果に欠ける。一方、80重量%を超えるとスチレン系樹脂相との親和性が過剰となり、水素添加ブロック共重合体はスチレン系樹脂相に取り込まれてしまうため、やはり相容化効果が不充分となる。

【0009】

水素添加ブロック共重合体(C)のポリブタジエンブロックYの1,2結合量は、30~80重量%、好ましくは40~80重量%、さらに好ましくは55~70重量%である。1,2結合量が30重量%未満では、水素添加後のポリブタジエンブロックとプロピレン系樹脂との親和性が不足し、水素添加ブロック共重合体の相容化効果が不充分となる。一方、80重量%を超えると、プロピレン系樹脂との親和性が過剰となり、水素添加ブロック共重合体はプロピレン系樹脂相に取り込まれてしまうため、相容化効果が不充分となる。

水素添加ブロック共重合体(C)は、ポリブタジエンブロックYのポリブタジエンの二重結合の40%以上、好ましくは70%以上が水素添加されたものである。水素添加が、40%未満では、水素添加ブロック共重合体の水素添加された

ポリブタジエンブロックのプロピレン系樹脂との親和性が低下するためにスチレン系樹脂相に水素添加ブロック共重合体を取り込まれ、相容化効果が不十分となる。また、加工時の耐熱性が低下し、リサイクル性が劣る。

【0010】

水素添加ブロック共重合体 (C) のポリスチレンブロック X の分子量は、5000～50000、ポリブタジエンブロック Y の分子量は10000～70000が好ましい。ポリスチレンブロック X の分子量が5000以下であると、ポリスチレンブロック X のスチレン系樹脂との親和性が低下し、ポリブタジエンブロック Y の分子量が10000以下であると、水素添加されたポリブタジエンブロック Y のプロピレン系樹脂との親和性が低下して相容化効果が劣る。また、ポリスチレンブロック X の分子量が50000以上か、ポリブタジエンブロック Y の分子量が70000以上であると、水素添加ブロック共重合体としての分子量が過大となるために熔融粘度が上昇し、スチレン系樹脂とプロピレン系樹脂からなる樹脂組成物中での分散が不十分となり、相容化効果が劣る。

【0011】

水素添加ブロック共重合体 (C) のメルトフローレート (MFR, 230℃, 2.16Kg 荷重) は、好ましくは0.1～50g/10分、より好ましくは0.5～20g/10分、さらに好ましくは1～10g/10分である。メルトフローレートが0.1g/10分未満であると、熔融粘度が高すぎて十分な相容化効果が得られず、また50g/10分を超えるとスチレン系樹脂とプロピレン系樹脂の界面の補強効果が得られなくなる。

本発明において、水素添加ブロック共重合体 (C) の50%以上がスチレン系樹脂 (A) とプロピレン系樹脂 (B) の境界面に存在することが必要である。存在比率が50%未満である場合は、スチレン系樹脂とプロピレン系樹脂が相互侵入相分離構造になったとしても、界面の接着強度が劣るために、引張伸び特性において優れた性能が発揮されない。

【0012】

本発明の各成分の配合割合としては、スチレン系樹脂 (A) とプロピレン系樹脂 (B) の組成比は95:5～5:95の重量比である。剛性を高める場合はス

チレン系樹脂 (A) の組成比を多くし、耐熱性、耐油性を重視する場合にはプロピレン系樹脂 (B) の配合比を増やす調整が可能であるが、剛性と耐熱性、耐油性のバランスから好ましいスチレン系樹脂 (A) とプロピレン系樹脂 (B) の組成比は 80 : 20 ~ 40 : 60 の重量比である。

水素添加ブロック共重合体 (C) の添加量は、スチレン系樹脂 (A) とプロピレン系樹脂 (B) 100 重量部に対して、2 ~ 30 重量部であり、好ましくは 5 ~ 15 重量部である。2 重量部未満では相容化効果が不十分となる。また、30 重量部を越えると、剛性が低下すると共に経済的でない。

【0013】

水素添加ブロック共重合体 (C) の製造方法は特に限定されるものではなく、公知の方法が採用される。たとえば、特公昭 36-19286 号公報に記載されている有機リチウム触媒を用いたリビングアニオン重合の技術を用いて、不活性溶媒中でポリスチレンブロック X とポリブタジエンブロック Y とからなる X-Y-X 構造であるトリブロック共重合体を製造することが出来る。有機リチウム触媒として、*n*-ブチルリチウム、*sec*-ブチルリチウム、*tert*-ブチルリチウムなどのモノリチウム化合物を用い、X, Y, X の順に逐次的にブロックを形成する方法、X, Y の順に X-Y 2 型リビングブロック共重合体を形成した後、2 官能カップリング剤によって X-Y-X 構造のトリブロック共重合体を形成する方法、ジリチウム化合物を用いて、Y, X の順に X-Y-X 構造のトリブロック共重合体を形成する方法などがある。

本発明の水素添加ブロック共重合体 (C) のスチレン含有量の調節は、スチレンとブタジエンのフィードモノマー組成によって行われる。また、重合に際し、重合速度の調整、重合したブタジエンブロックのミクロ構造 (シス, トランス, 1, 2 結合比率) の変更等の目的で極性化合物やランダム化剤を使用することができる。

【0014】

極性化合物やランダム化剤としては、N, N, N', N'-テトラメチルエチレンジアミン、トリメチルアミン、トリエチルアミン、ジアソビスクロ [2, 2, 2] オクタン等のアミン類、テトラヒドロフラン、ジエチレングリコールジメ

チルエーテル、ジエチレングリコールジブチルエーテル等のエーテル類、チオエーテル類、ホスフィン類、ホスホルアミド類、アルキルベンゼンスルホン酸塩、カリウムやナトリウムのアルコキシド等が挙げられる。

上記で得られたブロック共重合体の炭化水素溶媒溶液、または、ブロック共重合体を炭化水素溶媒に溶解して得られた溶液を水素添加反応（以降水添反応と記す）により、ブタジエンブロックの二重結合の少なくとも70%以上を選択的に水添したブロック共重合体とすることが出来る。水添反応に際し、必要によりブロック共重合体溶液の活性末端は、必要に応じて、重合停止剤により不活性化してもよいし、活性末端のままでもよい。

【0015】

水添反応に使用される触媒としては、（1）担持型不均一触媒計と、（2）チーグラ型触媒、あるいはチタノセン化合物を用いる均一触媒が知られている。具体的な方法としては、特公昭42-8704号公報、特公昭43-6636号公報に記された方法、好ましくは特公昭63-441号公報、および特公昭63-5401号公報に記された方法により、不活性溶媒中で水添触媒の存在化に水素を添加して水素添加ブロック共重合体の溶液を得ることができる。

このようにして得られた水素添加ブロック共重合体の溶液から、通常の方法で脱溶剤することにより、水素添加ブロック共重合体を得ることができる。必要に応じて、金属類を脱灰する工程を採用することができる。また、必要に応じて、反応停止剤、酸化防止剤、中和剤、界面活性剤等を用いてもよい。

【0016】

本発明の熱可塑性樹脂組成物には、必要に応じて任意の添加剤を配合することが出来る。添加剤の種類は、樹脂の配合に一般的に用いられるものであれば特に制限はないが、例えば、シリカ、炭酸カルシウム、炭酸マグネシウム、硫酸カルシウム、タルク等の無機充填剤、有機繊維、酸化チタン、カーボンブラック、酸化鉄等の顔料、ステアリン酸、ベヘニン酸、ステアリン酸亜鉛、ステアリン酸カルシウム、ステアリン酸マグネシウム、エチレンビスステアロアミド等の滑剤、離型剤、有機ポリシロキサン、ミネラルオイル等の可塑剤、ヒンダードフェノール系やリン系の酸化防止剤、難燃剤、紫外線吸収剤、帯電防止剤、ガラス繊維、

炭素繊維、金属ウイスカ等の補強剤、その他添加剤或いはこれらの混合物等が挙げられる。

本発明の樹脂組成物の製造方法は、特に制限されるものではなく公知の方法が利用できる。例えば、バンバリーミキサー、単軸スクリュウ押出機、2軸スクリュウ押出機、コニーダ、多軸スクリュウ押出機等の一般的な混和機を用いた熔融混練方法、各成分を溶解又は分散混合後溶剤を加熱除去する方法等が用いられる。

【0017】

【実施例】

以下、本発明を更に詳細に説明するための実施例を示すが、本発明の内容をこれらの実施例に限定するものではない。実施例に示された値は次の方法により測定したものである。なお、実施例中、部および%は特に断らない限り重量基準である。また、実施例中における各種の測定は、下記の方法に拠った。

(1) スチレン含有量： 679 cm^{-1} のフェニル基の吸収を基に、赤外分析法により測定した。

(2) ポリブタジエンブロックの1, 2結合量：赤外分析法を用い、ハンプトン法により算出した。

(1) 水素添加率：四塩化エチレンを溶媒に用い、 100 MHz 、 1 H-NMR スペクトルから算出した。

(2) 重量平均分子量：THFを溶媒に用い、 40°C におけるゲルパーミエーションクロマトグラフィー(GPC)を用いて測定した。

(3) 引張伸び特性：ASTM D638に準拠して、樹脂組成物の射出成形試験片の引張破断点伸度を測定し指標とした。

(4) 剛性：ASTM D790に準拠して、樹脂組成物の射出成形試験片の三点曲げ試験法によって曲げ弾性率を測定し指標とした。

【0018】

(5) 耐熱性：ASTM D1525に準拠して、樹脂組成物の射出成形試験片の荷重 1 kgf でのピカット軟化点を測定し指標とした。

(6) 耐油性：シート押出機で、樹脂組成物を 1 mm 厚みシートとし、高さ 2 c

m×縦 10cm×横 10cmの容器に成形し、内面に合成椰子油を塗布した後、オーブンで 1 時間加熱した際の容器の内容積の変化率が 10%以上となる加熱温度を指標とした。

(7) 相分離構造：樹脂組成物の射出成形体から、成型時の樹脂の流れ方向に平行な面の超薄切片をウルトラミクロトームで切り出し、四酸化ルテニウムで染色し、透過型電子顕微鏡で 25000 倍における画像の観察から、スチレン系樹脂相とプロピレン系樹脂相の相分離構造を観察した。

【0019】

(10) ブロック共重合体界面存在率（スチレン系樹脂相とプロピレン系樹脂相の境界面に存在する水素添加ブロック共重合体の全配合量に対する割合を以下の方法で測定、算出して指標とした。）：(9) 相分離構造の透過型電子顕微鏡観察を行った画像を写真に撮る。この写真の画像解析により、スチレン系樹脂相もしくはプロピレン系樹脂相に存在する水素添加ブロック共重合体の面積を測定し、画像解析の対象とした全面積に対する比率（a）を算出する。さらに、樹脂組成物の配合比率から算出した水素添加ブロック共重合体重量比率を（b）とすると、スチレン系樹脂相とプロピレン系樹脂相の境界面に存在する水素添加ブロック共重合体の割合（c）は、 $((b) - (a)) / (b) \times 100\%$ となり、この値を指標とした。

【0020】

（実施例 1～8 および比較例 1～4）

攪拌機およびジャケット付き内容量 5 l のオートクレーブを 50℃ に保ちながら、予め精製したスチレン 250 g とシクロヘキサン 1250 g を供給した。次いでブチルリチウムのヘキサン溶液をブチルリチウム換算で 0.5 g 供給し、重合反応を開始させた。触媒を添加してから 1 時間後に、予め精製、乾燥したブタジエン 250 g とシクロヘキサン 1250 g を添加して 50℃ で重合し、さらに 1 時間後、スチレン 250 g とシクロヘキサン 1250 g を添加し、1 時間重合を行った。重合反応において、ポリブタジエンブロック部の 1, 2 結合量の調整剤として、テトラメチルエチレンジアミンを用いた。

【0021】

得られたブロック共重合体溶液をシクロヘキサンで5重量%に希釈し、このブロック共重合体溶液に触媒としてオクテン酸ニッケルのヘキサン溶液をニッケルに換算して1.175 g, およびトリエチルアルミニウムのヘキサン溶液をトリエチルアルミニウムに換算して6.85 g 添加し、水素加圧下に50℃で約6時間反応した。得られた水素添加ブロック共重合体溶液を塩酸水溶液で3回洗浄した。このように水洗処理した水素添加共重合体溶液を過剰のメタノールを用いて水素添加共重合体を沈澱させ、沈澱物を減圧乾燥した。得られた水素添加ブロック共重合体 (I) のスチレン含量は67%であり、ポリブタジエンブロックの1, 2結合量は40%であり、水添率は97%であった。

同様にして、表1に示す構造の水素添加ブロック共重合体 (II) ~ (VI) を得た。

【0022】

【表1】

表1

水素添加ブロック共重合体の構造	I	II	III	IV	V	VI
スチレン含量	67%	70%	50%	35%	68%	67%
ポリスチレンブロックXの分子量	15000	15000	16000	10000	15400	15000
ポリブタジエンブロックYの1, 2結合量	40%	65%	40%	41%	20%	40%
ポリブタジエンブロックYの分子量	15000	30000	32000	37000	14500	15000
ポリブタジエンブロックYの水素添加率	97%	98%	97%	96%	96%	20%

【0023】

このようにして得られた6種類の水素添加ブロック共重合体を、市販の耐衝撃性スチレン樹脂 (HIPS/大日本インキ化学製: SR500), スチレン樹脂 (GPPS/A&Mスチレン(株)製: G9305) およびアクリロニトリル-ブタジエ-スチレン樹脂 (ABS/旭化成工業(株)製: A4130) と、ホモプロピレン樹脂 (h-PP/モンテルエスディーケイサンライズ(株)製: PL500A) およびブロックプロピレン樹脂 (b-PP/チッソ(株)製: K7019) と、表2, 表3に示す組成比率で配合し、スーパーミキサーで約10分間混合した後、30mmφ2軸スクリュ-押出機を用いて210~230℃で溶

融混練し、ペレット状の組成物を得た。このペレット状組成物について各種測定を行った。組成比率および測定結果を表 2、表 3 に示す。

【 0 0 2 4 】

【表 2】

	実施例 1	実施例 2	実施例 3	実施例 4	実施例 5	実施例 6	実施例 7	実施例 8
水素添加ブロック共重合体の構造	I	I	I	I	I	II	III	I
水素添加ブロック共重合体(部数)	6	15	6	10	10	8	6	15
HIPS(重量%)	70	70	50			70	70	
GPPS(重量%)				70	70			
ABS(重量%)								70
b-PP(重量%)	30	30	50	30		30	30	30
h-PP(重量%)					30			
破断伸び(%)	120	180	300	100	120	240	100	100
熱変形温度(°C)	107	107	112	107	110	109	106	105
曲げ弾性率(kgf/cm ²)	17800	16400	15600	22000	25000	17200	16600	15400
耐油性(°C)	105	103	115	105	107	109	102	110
相分離構造	相互侵入	相互侵入	相互侵入	相互侵入	相互侵入	相互侵入	相互侵入	相互侵入
ブロック共重合体境界面存在率(%)	85	70	95	83	84	90	70	67

表 2

【 0 0 2 5 】

【表 3】

表 3

	比較例1	比較例2	比較例3	比較例4
水素添加ブロック共重合体の構造	—	IV	V	VI
水素添加ブロック共重合体(部数)	0	6	6	6
HIPS(重量%)	70	70	70	70
b-PP(重量%)	30	30	30	30
破断伸び(%)	3	15	30	21
熱変形温度(°C)	106	106	107	108
曲げ弾性率(kgf/cm ²)	19000	15800	16500	14000
耐油性(°C)	70	81	86	83
相分離構造	海島	相互侵入	相互侵入	相互侵入
ブロック共重合体境界面存在率(%)	—	30	45	40

【0026】

本発明によるすべての実施例は、すべての項目において満足する結果を示している。

一方、比較例1で、水添ブロック共重合体を使用しない場合は、引張伸び特性に劣り、耐油性も不十分となる。比較例2では、水素添加ブロック共重合体のスチレン含量が過小であるために、水素添加ブロック共重合体はプロピレン樹脂との親和性が過剰となり、プロピレン樹脂相での存在比率が上がり、スチレン樹脂相とプロピレン樹脂相の境界面の接着力を補強する水素添加ブロック共重合体量が不十分となるため、引張伸び特性、耐油性に劣る。比較例3では、水素添加ブロック共重合体のポリブタジエンブロックの1, 2結合量が過小であり、プロピレン樹脂との親和性が低下するために、水素添加ブロック共重合体のスチレン樹脂相での存在比率が上がり、境界面の接着力が不十分となるため、引張伸び特性、耐油性に劣る。比較例4では、水素添加ブロック共重合体の水素添加率が過少となり、プロピレン樹脂との親和性が低下するために、境界面に存在する水素添加ブロック共重合体が不十分となり、引張伸び特性、耐油性が劣る。また、耐熱性が低下してリサイクル性が劣る。

【0027】

【発明の効果】

本発明で使用される水素添加ブロック共重合体（C）は、スチレン系樹脂相とプロピレン系樹脂相の界面に存在し、界面を補強し、この結果として耐熱性、耐油性に優れ、従来にない引張伸び特性を有する熱可塑性樹脂組成物を提供することができる。

【図面の簡単な説明】

【図 1】

本発明の実施例 1 の熱可塑性樹脂組成物の透過型電子顕微鏡写真の 1 例である。

【図 2】

図 2 は、比較例 2 の熱可塑性樹脂組成物の透過型電子顕微鏡写真の 1 例である。図 2 では、プロピレン樹脂相（染色されていない、明るい相）に水素添加ブロック共重合体が多量分散しており、スチレン樹脂相（染色された、暗い相）とプロピレン樹脂相の境界に水素添加ブロック共重合体が、ほとんど存在しない。

【書類名】

図面

【図 1】

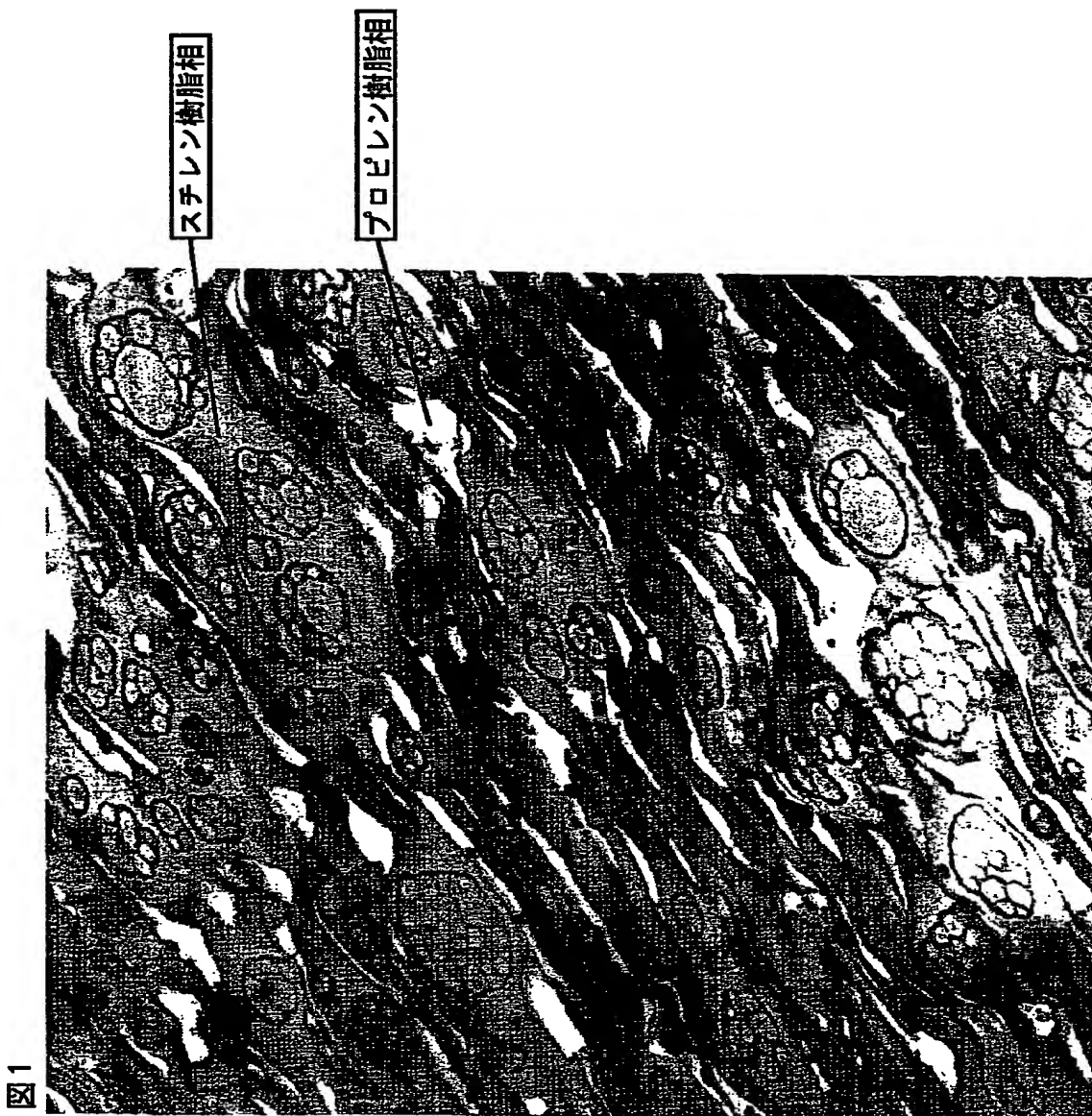


図 1

【図 2】

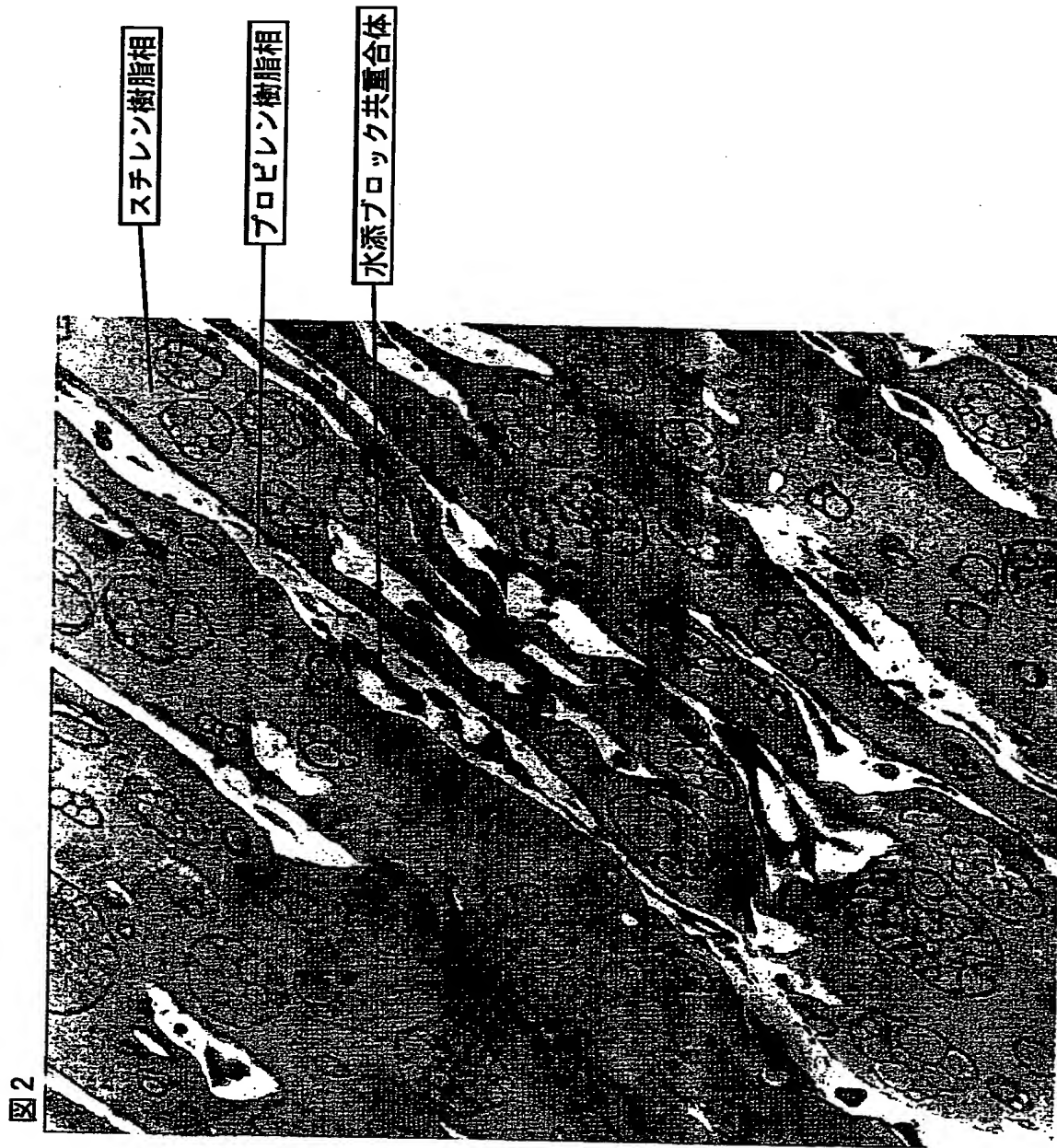


図 2

【書類名】 要約書

【要約】

【課題】 スチレン系樹脂とプロピレン系樹脂に、特定の構造を有する水添ブロック共重合体を添加することにより、耐熱性、耐油性に富み、引張伸び特性に優れた熱可塑性樹脂組成物を提供する。

【解決手段】 スチレン系樹脂（A）、プロピレン系樹脂（B）、及びポリスチレンブロックXとポリブタジエンブロックYからなるX-Y-X構造であるトリブロック共重合体のポリブタジエンブロックYのポリブタジエンの二重結合の40%以上が水素添加された水素添加ブロック共重合体（C）を必須成分とする熱可塑性樹脂組成物において、水素添加ブロック共重合体（C）は、スチレン含有量が40～80重量%であり、ポリブタジエンブロックYの1，2結合が30～80重量%であり、さらにスチレン系樹脂（A）とプロピレン系樹脂（B）の組成比が95：5～5：95の重量比であり、しかも成分（A）及び成分（B）100重量部に対して成分（C）の含有量が2～30重量部であることを特徴とする熱可塑性樹脂組成物。

【選択図】 図1

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号 [000000033]

1. 変更年月日	1990年 8月16日
[変更理由]	新規登録
住 所	大阪府大阪市北区堂島浜1丁目2番6号
氏 名	旭化成工業株式会社



1
2
3
4
5
6
7
8
9
10
11
12
13
14
15
16
17
18
19
20
21
22
23
24
25
26
27
28
29
30
31
32
33
34
35
36
37
38
39
40
41
42
43
44
45
46
47
48
49
50
51
52
53
54
55
56
57
58
59
60
61
62
63
64
65
66
67
68
69
70
71
72
73
74
75
76
77
78
79
80
81
82
83
84
85
86
87
88
89
90
91
92
93
94
95
96
97
98
99
100